



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 08 402 A 1**

⑲ Aktenzeichen: P 42 08 402.4
⑳ Anmeldetag: 16. 3. 92
㉑ Offenlegungstag: 23. 9. 93

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 G 77/44
B 01 D 15/08
B 01 D 57/02
G 01 N 30/48
G 01 N 27/447
// C08G 77/24, 77/26,
77/28, 77/20

DE 42 08 402 A 1

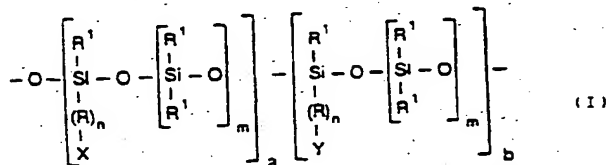
⑦1 Anmelder:
Frank, Hartmut, Dr., 72116 Mössingen, DE

⑦4 Vertreter:
Jaeger, K., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Lorenz, W.,
Dipl.-Phys.; Köster, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 82131 Gauting

⑦2 Erfinder:
gleich Anmelder

⑤4 Polysiloxan-Blockpolymere, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

⑤7 Es werden C-funktionalisierte Polysiloxan-Blockpolymere auf Basis von sich wiederholenden Einheiten der nachstehenden allgemeinen Formel I



bereitgestellt, worin X bzw. Y eine funktionelle Gruppe darstellen. Diese Polysiloxan-Blockpolymere sind erhältlich durch Umsetzen reaktionsfähiger silicium-difunktionaler Organosilane mit (alpha),(omega)-silicium-funktionellen oligomeren Siloxanblöcken. Die erfindungsgemäßen C-funktionalisierten Polysiloxan-Blockpolymere können als stationäre Phase für die Gaschromatographie, Flüssigkeitschromatographie und Elektrophorese, zur chemischen Modifizierung von Glas- und Quarzoberflächen und als selbst aushärtende Füll- und Dichtmaterialien Anwendung finden.

DE 42 08 402 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft C-funktionalisierte Polysiloxan-Blockpolymere, ein Verfahren zur deren Herstellung und deren Verwendung.

Organofunktionelle Polysiloxane dienen als chromatographische Trennphasen. Ihre Selektivität wird weitgehend von der Art der organischen Reste, bei gemischten Diorganopolysiloxanen durch die relativen Mengen der verschiedenen organofunktionellen Reste bestimmt. Auf diese Weise lassen sich sowohl für bestimmte Trennprobleme maßgeschneiderte oder breit anwendbare stationäre Phasen herstellen.

Organo-Polysiloxane und ihre organofunktionalisierten Derivate haben große technische Bedeutung als stationäre Phasen in der Chromatographie. So zeichnen sich organo-funktionalisierte, zum Beispiel chirale Polysiloxane durch hohe Struktur- oder Konfigurations-Selektivität gegenüber entsprechenden Isomeren organischer Moleküle aus, was zur Trennung geometrisch bzw. optisch isomerer Verbindungen ausgenutzt werden kann. Bei Verwendung von bifunktionellen Nukleophilen können diese Phasen auch für superkritische-Fluid-Chromatographie (SFC), Flüssigkeitschromatographie und Elektrophorese verwendet werden.

Beim gegenwärtigen Stand der Technik sind der Zugänglichkeit gemischt-funktioneller Polysiloxane enge Grenzen gesetzt. Dies ist dadurch bedingt, daß Polysiloxane im allgemeinen durch partielle Hydrolyse und Kondensation entsprechender Di-Halogen-di-organo-silane oder durch säure- oder basenkatalysierte Misch-Äquilibration entsprechender Homo-Polysiloxane hergestellt werden, wie dies z. B. in der DE-OS 30 05 024 beschrieben ist. In beiden Fällen sind protische oder nukleophile Agentien beteiligt, die empfindliche organofunktionelle Gruppen zersetzen.

Die Selektivität organofunktioneller Polysiloxane wird neben den relativen Mengen der verschiedenen Monomeren eines Mischpolymers auf molekularer Ebene durch Abstand, Zahl und Sequenz der jeweiligen unterschiedlichen Monomeren bestimmt.

Eine weitere Begrenzung liegt bei den bisher bekannten Polysiloxanen darin, daß mit den herkömmlichen Methoden der Herstellung die Längen und Abstände der organofunktionellen Blöcke nur in statistischer Verteilung beeinflußt werden können, während die molekularen Abstände zwischen den betreffenden organofunktionell modifizierten Siloxan-Einheiten aber nicht festgelegt werden können. Auch bei Herstellung organofunktioneller Polysiloxane aus vorgefertigten Silikonen durch polymeranaloge Reaktionen, z. B. Hydrosilylierung, ist dies der Fall. Ein weiterer Nachteil dieses letzteren Weges liegt in der Tatsache, daß polymeranaloge Reaktionen meist unvollständig sind und aufgrund der statistischen Verteilung der betreffenden Gruppen in der Polysiloxan-Kette unterschiedlich reaktionsfähig sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, neue Siloxan-Blockpolymere und ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Lehre der Ansprüche.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Blockpolymere besitzen mindestens eine Grundeinheit, die aus einem oligomeren Siloxanblock mit zwei ($m = 2$) oder mehreren ($m > 2$) Organosiloxaneinheiten und einer C-funktionalisierten Siloxaneinheit aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Blockpolymere können dabei ausschließlich aus einer Grundeinheit oder auch aus verschiedenen Grundeinheiten zusammengesetzt sein.

Die C-funktionalisierten Siloxaneinheiten können unterschiedliche C-funktionelle Gruppen tragen, die während der Herstellung und somit der Kondensation stabile, ansonsten aber reaktionsfähige Reste sein können. Diese Reste können unter geeigneten Reaktionsbedingungen zur weiteren chemischen Modifizierung des Polymers benutzt werden, was für deren Einsatz in der Flüssig- und Gaschromatographie von Bedeutung ist.

Gegenstand ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polysiloxan-Blockpolymere, bei dem die oben geschilderten Probleme des Standes der Technik dadurch umgangen werden, daß man Siloxanblöcke aus zwei oder mehreren Organosiloxan-Monomeren, bei denen es sich um bekannte Verbindungen handelt, mit einem Silan-Monomer mit elektrophilen funktionellen Gruppen zur Reaktion bringt. Man kann dabei nur eine einzige Art eines Silan-Monomers oder verschiedene Silan-Monomere zur Anwendung bringen. Die relativen Mengen silicium-difunktioneller Organosilane und (α)(ω)-silicium-funktioneller oligomerer Siloxan-Blöcke und deren Menge bestimmen die molekulare Nahstruktur des betreffenden Blockpolymers. Die miteinander in Reaktion zu bringenden silicium-funktionellen Gruppen werden so gewählt, daß das dabei austretende Nebenprodukt chemisch inert ist, also z. B. als neutrales Salz oder als Amid anfällt. Die funktionellen Gruppen des monomeren Silans oder der monomeren Silane und der oligomeren Siloxan-Blöcke sind dabei so gewählt, daß sie zwar miteinander reagieren, nicht aber mit den organofunktionellen Resten. Gegebenenfalls können durch die Reaktion mit einem entsprechenden reaktiven Nukleophil zahlreiche weitere chemische Modifizierungen des hergestellten C-funktionalisierten Polymers vorgenommen werden.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Blockpolymere bzw. die erfindungsgemäß erhältlichen Polysiloxan-Blockpolymere besitzen ein Molekulargewicht von vorzugsweise 1000 bis 20 000, insbesondere bevorzugt von 1000 bis 10 000. Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Blockpolymere können dabei mehr oder weniger große Ringe bilden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend anhand der Abbildungen 1 und 2 näher erläutert, welche eine schematische Darstellung der Blockkondensation von organofunktionellen (F), silicium-difunktionellen (X, z. B. -Acyloxy, -Alkoxy, -Halogen) Silanen mit (α), (ω)-siliciumfunktionellen (A = -OH, -Alkoxy, -Amino, -Dialkylamino, OMe, wobei Me = Li, Na, K, Rb, Sr, Cs, Mg, Ca, Ti, Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylamino etc. ist) Oligosiloxanen. In beiden Abbildungen sind die während der Kondensation zum Polysiloxan im Überschuß vorhandenen Komponenten durch das jeweils zweifach abgebildete Symbol dargestellt.

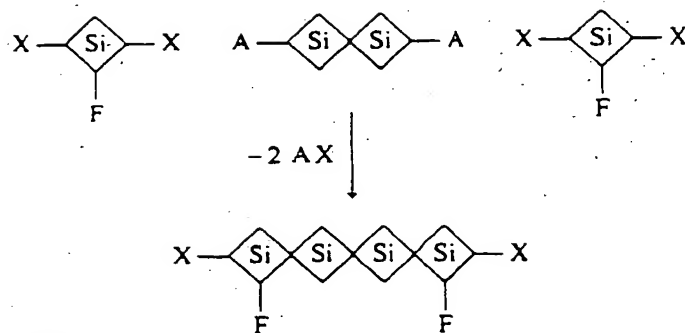


Abb. 1

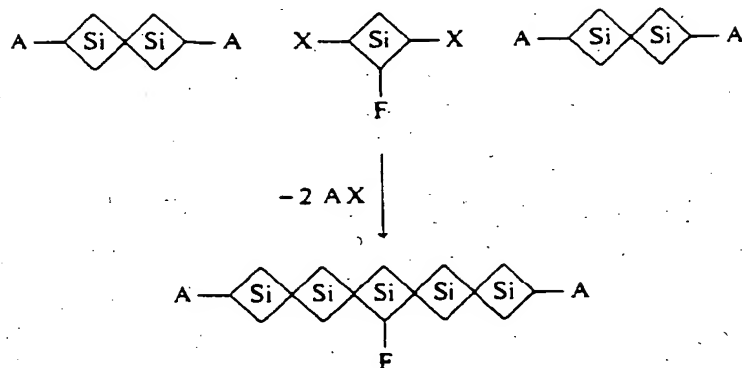


Abb. 2

Erfindungsgemäß werden somit organofunktionalisierte siliciumdifunktionelle Silane und/oder (alpha)(omega)-siliciumdifunktionelle Oligodiorganosiloxane zur Reaktion gebracht, wobei siliciumfunktionelle Gruppen verwendet werden, die nur mit dem jeweiligen blockbildenden Partner reagieren, ohne zur Eigenkondensation zu führen. Das so entstandene Polymer zeichnet sich durch eine vorausbestimmte Verteilung von verschiedenen Organosiloxan-Blöcken unter definierten Abständen und mit vorgegebener Länge und Sequenz aus.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne ein Lösungsmittel durchgeführt werden. In diesem Falle werden somit die Reaktanden miteinander zur Umsetzung gebracht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man ferner in einem aprotischen Lösungsmittel durchführen, dazu zählen beispielsweise. Chlorkohlenwasserstoffe, wie CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 , Alkane, wie Pentan, Hexan, Heptan und Petrolether (Gemische), Ether, wie Diethylether, THF und Dioxan, Ester, wie Essigsäureethylester, und Amide, wie DMF.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Blockpolymere können beispielsweise als Trennphasen mit optimaler Selektivität für die Chromatographie eingesetzt werden. Ferner erlauben Glas- oder Quarzkapillaren, die mit entsprechend funktionalisierten Polysiloxanen und insbesondere mit den in den nachstehenden Beispielen 4 und 5 beschriebenen Polysiloxanen unter Standardbedingungen belegt worden sind, die chromatographische Trennung der optischen Antipoden vieler Verbindungen, unter anderem von geeignet derivatisierten Aminen, Alkoholen, Aminosäuren, Hydroxysäuren, Aminoalkoholen, Zucker oder Ketonen, Organophosphaten, Verbindungen mit Schwefel im Chiralitätszentrum, oder von Atropisomeren.

Beispiel 1

Darstellung eines Blockpolysiloxans aus Tetramethyl-disiloxan- und (1-(alpha-naphthyl)-ethylaminocarboxaminopropyl)-methylsiloxan-Einheiten.

Zu 1,05 g trockenem Dinatrium-tetramethyl-disiloxan-1,3-diolat in 10 ml trockenem Dioxan werden 1,05 g Dichlorisocyanatopropyl-methyl-silan in 20 ml trockenem Dioxan im Verlauf von 2 h tropfenweise bei Zimmertemperatur zugesetzt und das Reaktionsgemisch 2 h bei Zimmertemperatur gerührt. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abfiltriert. Anschließend werden 1,1 g (-)-1-(alpha-Naphthyl)-ethylamin tropfenweise zugesetzt und das Gemisch nach erfolgter Zugabe unter Rühren bei einer Badtemperatur von 130°C für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand in 3 ml Toluol aufgenommen. Der nach Zugabe von 10 ml Pentan ausgefallene Niederschlag wird abzentrifugiert und die organische Lösung unter Vakuum eingedampft, zum Schluß im Hochvakuum bei 150°C . Der Rückstand ist ein klares, bei Zimmertemperatur hochviskoses Öl.

Beispiel 2

Darstellung eines Blockpolysiloxans aus Tetramethyldisiloxan und N-(3-Methylsiloxyl)-propylaminocarbox-

nyl)-L-valin-t-butylamid-Gruppen.

Zu 1,0 g trockenem Dinatrium-tetramethyl-disiloxan-1,3-diolat in 10 ml trockenem Dioxan werden 1,1 g Dichlorisocyanatopropyl-methyl-silan in 20 ml trockenem Dioxan tropfenweise im Verlauf von 2 h zugesetzt, wobei die Erwärmung durch Kühlen mit einem Wasserbad bei Zimmertemperatur gehalten wird. Anschließend wird das Gemisch bei Zimmertemperatur für weitere 2 h gerührt und der weiße Niederschlag abzentrifugiert. Anschließend werden 800 mg L-Valin-t-butylamid-hydrochlorid zugesetzt und portionsweise insgesamt 210 mg Methyldiisopropylamin im Verlauf von 2 h hinzugefügt. Nach weiterem zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird vom unlöslichen Rückstand abzentrifugiert, der Überstand gewonnen und das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Das bei Zimmertemperatur zähe Harz wird wie oben durch fraktionierte Fällung mit Toluol/Pentan gereinigt.

Beispiel 3

Darstellung eines Blockpolysiloxans aus Decamethylpentasiloxan- und [2-(alpha-Naphthyl)-ethyl]-methyl-siloxan-Blöcken.

Zu 2,1 g trockenem Dinatrium-tetramethyl-disiloxan-1,3-diolat in 20 ml trockenem Dioxan wird tropfenweise im Verlauf von 3 h eine Lösung von 1,3 g Dichlordimethylsilan in 10 ml trockenem Dioxan getropft und anschließend 1 h bei Zimmertemperatur gerührt. Der unlösliche Niederschlag wird abzentrifugiert und anschließend 2,7 g Dichlor-[2-(alpha-naphthyl)-ethyl]-methylsilan zugetropft. Nach nochmaligem Zentrifugieren wird das Polysiloxan wie unter Beispiel 2 gereinigt.

Beispiel 4

Darstellung eines Block-Polysiloxans aus Tetramethyldisiloxan- und N-(3-Methylsiloxyl-2-methyl-propionyl)-L-valin-t-butylamid-Gruppen.

Dichlor-methyl-silan (9 ml = 86 mMol) werden in einem 50 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler vorgelegt. Zu diesem Ansatz werden 0,08 ml einer Lösung von Hexachloroplatinsäure (125 mg/ml) in Dimethylcellosolve/Isopropanol (3 + 1) zugesetzt. Die erhaltene Lösung wird 10 min unter Argon gerührt, wobei die Temperatur auf 42°C gehalten wird. Anschließend werden 10,3 g (61 mMol) Methacrylsäure-2,2,2-trifluorethylester in absolutem Dioxan tropfenweise innerhalb von 15 min zugesetzt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches um ca. 10°C steigt. Die Lösung wird 2 h auf 110°C erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt. Siedepunkt (28 mm Hg): 93–95°C. Ausbeute 55%.

1,33 g (6,3 mMol) vakuumgetrocknetes Dinatrium-tetramethyldisiloxan-1,3-diolat wurden in 25 ml Dioxan unter Rühren über Nacht gelöst. Dichlor-dimethyl-silan (0,327 g = 2,5 mMol) in 5 ml trockenem Dioxan werden unter kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur tropfenweise zugesetzt, gefolgt von 3-(Dichlor-methyl-silyl)-2-methyl-propionsäure-2,2,2-trifluorethylester (1,08 g = 3,8 mMol). Die Lösung wird weitere 2 h lang gerührt und das entstandene NaCl durch Zentrifugation entfernt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und eine farblose ölige Flüssigkeit erhalten. Diese wird in 15 ml Dioxan gelöst, mit 2 ml einer 2-molaren Natronlauge (4 mMol) versetzt, und 4 h bei Zimmertemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 30 ml Dichlormethan verdünnt, anschließend mit 2-molarer HCl und zweimal mit Wasser gewaschen, und schließlich über Na₂SO₄ (anhydr.) getrocknet. Das Lösungsmittel wird mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in 15 ml Dichlormethan gelöst, 11,5 mMol D- oder L-Valin-t-butylamid HCl und 12 mMol N,N-Carbonyl-diimidazol zugesetzt und portionsweise 11,5 mMol N,N-Diisopropyl-ethylamin zugesetzt. Nachdem die Lösung über Nacht gerührt worden ist, wird die organische Lösung zweimal mit kalter, 0,1-normaler Salzsäure extrahiert, anschließend viermal mit destilliertem Wasser. Anschließend wird das Produkt über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahl-Vakuum, später im Hochvakuum bei 180°C abdestilliert. Ein zähes, klares Öl wird in einer Ausbeute von 85% erhalten.

Beispiel 5

Darstellung eines Block-Polysiloxans aus Tetramethyldisiloxan- und N-(3-Methylsiloxyl-2-methyl-propionyl)-L-valin-t-butylamid-Gruppen, sowie Hydrido-Siloxan-Monomeren in einem Anteil von 5% der funktionalisierten Monomeren.

Dichlor-methyl-silan (5 ml = 48 mMol) wird in einem 50-ml-Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit 0,12 ml einer Lösung von Hexachloroplatinsäure (125 mg/ml) in Dimethylcellosolve/Isopropanol (3 + 1) und 5 mg Hydroxyanisol versetzt und die Mischung für 10 min unter Argon gerührt, wobei die Temperatur auf 42°C gehalten wird. 8,1 g (48 mMol) Methacrylsäure-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propylester in 6 ml trockenem Dioxan wird tropfenweise innerhalb von 10 min zugesetzt. Die Lösung wird 24 h bei 100°C im Ölbad gerührt und im Vakuum destilliert. Siedepunkt 82–85°C/21 mm Hg; Ausbeute 3,6 g (30%).

1,33 g (6,3 mMol) vakuumgetrocknetes Dinatrium-tetramethyl-disiloxan-1,3-diolat wurden in 25 ml Dioxan unter Rühren über Nacht gelöst. Dichlor-methyl-silan (0,064 g = 0,6 mMol) und 3-(Dichlor-methyl-silyl)-2-methyl-propionsäure-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propylester (2,0 g = 5,7 mMol) in trockenem Dioxan werden unter kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur tropfenweise zugesetzt. Die Lösung wird weiter 2 h lang gerührt und das entstandene NaCl durch Zentrifugation entfernt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und eine farblose ölige Flüssigkeit erhalten. Diese wird in 15 ml Dioxan gelöst, mit 2 ml einer 2-molaren Natronlauge (4 mMol) versetzt, und 4 h bei Zimmertemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 30 ml Dichlormethan verdünnt, anschließend mit 2-molarer HCl und zweimal mit Wasser gewaschen, und über Na₂SO₄ (anhydr.)

getrocknet. Das Lösungsmittel wird mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in 15 ml Dichlormethan gelöst, 17 mMol D- oder L-Valin-t-butyl-amid HCl und portionsweise (anfangs 5 mMol, nach Verlauf von je 3 h jeweils weitere 5 mMol) 20 mMol N,N-Diisopropyl-ethylamin zugesetzt. Nachdem die Lösung 48 h unter Rühren im Rückfluß erhitzt worden ist, wird die organische Lösung zweimal mit kalter, 0,1-normaler Salzsäure extrahiert, anschließend viermal mit destilliertem Wasser. Anschließend wird das Produkt über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahl-Vakuum, später im Hochvakuum bei 180°C abdestilliert. Ein zähes, klares Öl wird in einer Ausbeute von 80% erhalten.

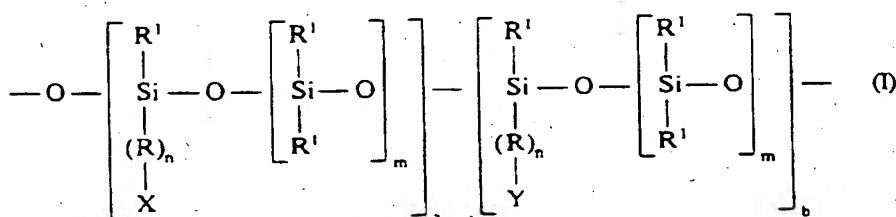
Beispiel 6

Darstellung eines mit Luftfeuchtigkeit abbindenden Blockpolysiloxans aus Tetramethyl-disiloxan- und Isocyanatopropylmethyl-siloxan-Einheiten.

Zu 1,05 g trockenem Dinatrium-tetramethyl-disiloxan-1,3-diolat in 10 ml trockenem Dioxan werden 1,05 g Dichlorisocyanatopropyl-methyl-silan in 20 ml trockenem Dioxan im Verlauf von 2 h tropfenweise bei Zimmertemperatur zugesetzt und das Produkt das Reaktionsgemisch 2 h bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumsalzes wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und ein klares Öl erhalten, welches sich beim Stehen an der Luft innerhalb einiger Tage zu einer gummiartigen weißlichen, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Masse verfestigt.

Patentansprüche

1. C-funktionalisierte Polysiloxan-Blockpolymere auf Basis von sich wiederholenden Einheiten der nachstehenden allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, für $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}(\text{R}^3)-$ stehen, die Reste R^1 , die gleich oder verschieden sein können, für Alkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, die Reste R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, für $-\text{H}$ oder $-\text{CH}_3$ stehen,

X und Y, die gleich oder verschieden sein können, für $n = 0$ die Bedeutung $-\text{H}$ und für $n > 0$ die Bedeutungen $-\text{NCO}$, $-\text{NCS}$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{COOCH}_2\text{CF}_3$, $-\text{COOCH}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$, $-\text{COOCH}_2\text{CyF}_{2y+1}$, $-\text{CON}_3$, $-\text{COCH}_2\text{CN}$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^4$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{OR}^4$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{NHR}^4$, $-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, $-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{COO}-\text{SiR}^4_3$, $-\text{CO}-\text{Z}-\text{R}^5$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{Z}-\text{R}^5$, $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ oder Epoxy besitzen, wobei n nicht gleichzeitig bei X und Y für 0 stehen kann,

y für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

Z für $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^4-$, $-\text{O}-$ oder $-\text{S}-$ steht,

die Reste R^4 , die gleich oder verschieden sein können, für Alkyl, Aryl oder Aralkyl stehen,

R^5 für Alkyl, Aryl, Aralkyl, $-\text{CHR}^8-\text{R}^9$, $-\text{CHOR}^8$, CHOR^8-R^8 , $-\text{CHOR}^8-\text{CH}_2\text{OR}^9$, $-\text{CHNR}^8_2-\text{CHOR}^8-\text{R}^8$, $-\text{CHOR}^8-\text{CHNR}^8_2-\text{R}^8$, $-\text{CHNR}^8_2-\text{CHNR}^8_2-\text{R}^8$, $-(\alpha)\text{-cyclodextrin}$, $-(\beta)\text{-cyclodextrin}$, $(\gamma)\text{-cyclodextrin}$, $-\text{hexakis}(2,6\text{-dialkyl})-(\alpha)\text{-cyclodextrin}$, $-\text{heptakis}(2,6\text{-dialkyl})-(\beta)\text{-cyclodextrin}$ oder $\text{octakis}(2,6\text{-dialkyl})-(\gamma)\text{-cyclodextrin}$ steht,

die Reste R^8 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Imidazolylmethyl, Indolylmethyl, Acylaminopropyl, Acylaminobutyl, $(\alpha)\text{-Cyclodextrylcarbonyl}$, $(\beta)\text{-Cyclodextrylcarbonyl}$ oder $(\gamma)\text{-Cyclodextrylcarbonyl}$ stehen und

R^9 für Wasserstoff, Alkylaminocarbonyl, Cycloalkylaminocarbonyl, Aralkylaminocarbonyl, Arylaminocarbonyl, Bicycloalkylaminocarbonyl, Alkylloxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Aralkoxycarbonyl, Cycloalkylloxycarbonyl, $(\alpha)\text{-Cyclodextrylcarbonyl}$, $(\beta)\text{-Cyclodextrylcarbonyl}$, $(\gamma)\text{-Cyclodextrylcarbonyl}$, Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht,

n für einen Wert von 0 bis 12 steht,

m für einen Wert von 2 bis 7 steht,

a für einen Wert von 1 bis 20 steht,

b für einen Wert von 0 bis 20 steht und

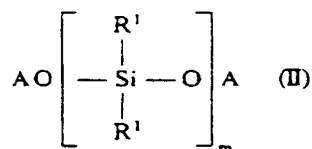
a + b von 1 bis 40 variieren können.

2. Polysiloxan-Blockpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für $n > 0$ die Bedeutung $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CHR}^8-\text{R}^9$ besitzt.

3. Polysiloxan-Blockpolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Resten R bis R^9 die Alkylgruppen bzw. -einheiten in den Alkyl-, Alkoxy- und Aralkylgruppen bzw. -einheiten 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, die Acyleinheiten 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und die Arylgruppen bzw. Einheiten für Benzyl, Naphthyl, Anthryl oder Phenanthryl stehen.

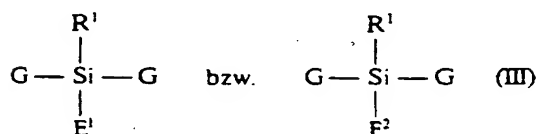
4. Polysiloxan-Blockpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß m für 2 und b für 0 steht.

5. Verfahren zur Herstellung der Polysiloxan-Blockpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man $(\alpha)_x(\omega)_y$ -siliziumdifunktionelle (A) Organosiloxanblöcke der folgenden allgemeinen Formel II:



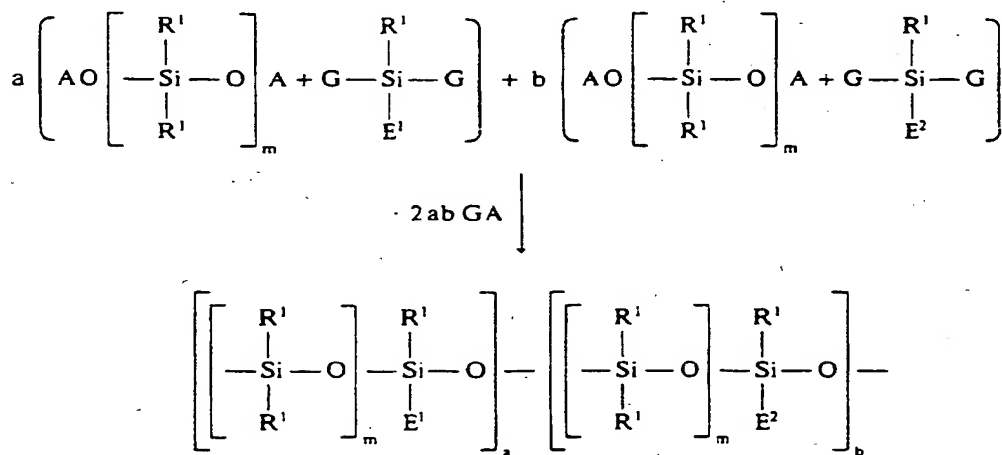
worin A für $-\text{CO}-\text{R}^2$ oder $-\text{Me}$ steht,

R^a einen Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest bedeutet Me eines der folgenden monovalenten, divalenten oder trivalenten Kationen Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, +NH₃R^a, +NH₂R^a₂, +NHR^a₃, +NR^a₄, Mg²⁺/2, Ca²⁺/2, Sr²⁺/2, Ba²⁺/2 oder Al³⁺/3 darstellt und m die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebenen Bedeutungen besitzt mit mindestens einem C-funktionalisierten (E¹, E² silizium-difunktionellen (G) Organosilan der folgenden allgemeinen Formel III



worin E^1 für $-(R)_n-X$ und E^2 für $-(R)_n-Y$ stehen, wobei $-(R)_n-X$ und $-(R)_n-Y$ die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebenen Bedeutungen besitzen, und

G für -F, -Cl, -Br, -J, -NCO, -N₃, -NH₂, NHR^a, und -NR^a₂ steht, wobei R^a die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, gemäß dem nachfolgenden Reaktionsschema



umsetzt und erforderlichenfalls den Rest E^1 und/oder E^2 in per se bekannter Weise modifiziert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung ohne ein Lösungsmittel oder in einem aprotischen Lösungsmittel durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem Chlorkohlenwasserstoff, wie CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 , einem Alkan, wie Pentan, Hexan, Heptan oder Petrolether, einem Ether, wie Diethylether, THF und Dioxan, einem Ester, wie Essigsäure-Ethylester, oder einem Amid, wie DMF, oder Mischungen davon als Lösungsmittel durchführt.

8. Verwendung der Polysiloxane auf Basis von sich wiederholenden Einheiten der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als stationäre Phase zur chromatographischen Trennung von chiralen oder nichtchiralen Verbindungen durch Gaschromatographie, Flüssigkeitschromatographie und Elektrophorese in Säulen oder im Flachbett, zur chemischen Modifizierung von Glas- und Quarzoberflächen.